

学校编码: 10384
学号: 20520081151635

分类号_____密级_____
UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

基于叠氮桥联过渡金属配合物的合成、结构以及磁性
研究

Syntheses, Structures and Magnetic Properties of
Azide-Based Transition Metal Complexes

王国敏

指导教师姓名: 陶军 教授
专 业 名 称: 无 机 化 学
论文提交日期: 2011 年 5 月
论文答辩时间: 2011 年 6 月
学位授予日期: 2011 年 月

答辩委员会主席: _____
评 阅 人: _____

2011 年 5 月

Syntheses, Structures and Magnetic Properties of Azide-Base Transition Metal Complexes

A Thesis Submitted to the Graduates School in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master of Science

By
Guo-Min Wang

Directed by
Prof. Jun Tao

Department of Chemistry

Xiamen University

5, 2011

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目录

目录.....	I
摘 要.....	I
Abstract.....	2
本文中有关化合物的缩写符号	1
测试方法与仪器	1
第一章 绪 论	1
1.1 分子基磁性材料概况	1
1.1.1 分子磁性的基本物理量以及概念.....	1
1.1.2 分子基磁性材料研究进展.....	5
1.2 三羟基配合物材料以及单分子锰簇的研究进展	13
1.2.1 三羟基配合物材料研究进展.....	13
1.2.2 锰簇单分子磁体的研究进展.....	14
1.3 基于叠氮基桥联配合物材料的研究概况	18
1.3.1 叠氮桥联配合物.....	19
1.3.2 叠氮桥联零维化合物.....	19
1.3.3 叠氮桥联的一维配合物.....	21
1.3.4 叠氮桥联的二维配合物.....	23
1.3.5 叠氮桥联的三维配合物.....	23
1.3.6 叠氮桥联异金属配合物.....	24
1.4 本论文选题背景及研究内容	24
参考文献	25
第二章 基于 H_3L 、 N_3^- 形成的 Mn_{15} 簇合物的合成、结构与磁性	36
2.1 前言.....	36
2.2 实验部分	36
2.2.1 试剂和物理测试.....	36
2.2.2 合成部分.....	36
2.3 结果与讨论	37

2.3.1 X-射线衍射单晶结构分析	37
2.3.2 结构分析.....	38
2.3.3 Mn_{15} 簇合物的磁性研究.....	43
2.4 总结.....	47
2.5 参考文献	48
第三章 基于 $Tpom$、N_3^- 形成的一维磁性链的合成、结构与磁性 ...	50
3.1 前言.....	50
3.2 实验部分	50
3.2.1 试剂和物理测试.....	50
3.2.2 有磁作用的化合物部分.....	51
3.2.3 结果与讨论.....	52
3.3 无磁作用的化合物部分	69
3.3.1 化合物 5 的合成.....	69
3.3.2 化合物 6 的合成.....	69
3.3.3 结果与讨论	69
3.4 总结.....	72
3.5 参考文献	73
第四章 基于吡啶羧酸形成配合物的合成与结构	74
4.1 前言.....	74
4.2 Co_{12} 簇合物实验部分	74
4.2.1 试剂.....	74
4.2.2 合成部分.....	74
4.2.3 结果与讨论.....	75
4.3 单核 Ni 实验部分	79
4.3.1 合成部分.....	79
4.4 总结.....	82
4.5 参考文献	83
第五章 全文工作总结与展望	84
附录 I 配合物的部分键长(\AA)和键角($^\circ$)	86

附录 II 在学期间发表论文	94
致 谢	95

厦门大学博士论文摘要库

厦门大学博硕士论文摘要库

Table of contents	
Table of contents	I
Abstract in Chinese	I
Abstract in English	2
Organic Ligands and Related Abbreviations	1
Measurements and Instruments	1
Chapter I Introduction	1
1.1 Overview of molecular-based magnetic materials	1
1.1.1 The basic physical and concepts of magnetic molecular	1
1.1.2 Advances in molecular-based magnetic materials	6
1.2 Advances in trihydroxy complex and Single-Molecule Manganese cluster	13
1.2.1 Research of trihydroxy complex	13
1.2.2 The research Progress of Mn cluster in Single-Molecule Magnets	15
1.3 Overview of azido bridged complex materials' research	19
1.3.1 Azido bridged complex	20
1.3.2 Zero-dimensional azido-bridged compounds	21
1.3.3 One-dimensional azido bridged complexes	21
1.3.4 Two-dimensional azido-bridged complexes	23
1.3.5 Three-dimensional azido-bridged complexes	24
1.3.6 Azido-bridged different metal complexes	24
1.4 The research background and research contents	25
References	26
Chapter II Synthesis, structure and magnetic properties of Mn₁₅ cluster's based on H₃L and N₃⁻	38
2.1 Introduction	38
2.2 Experiment	38
2.2.1 Reagents and physical testing	38
2.2.2 Synthesis	38
2.3 Results and Discussion	39
2.3.1 Analysis of single crystal structure by X-ray diffraction	39
2.3.2 Structural Analysis	40
2.3.3 Magnetic properties of Mn ₁₅ clusters	45

厦门大学博士论文摘要库

2.4 Summary.....	49
2.5 References.....	50
Chapter III Synthesis, structure and magnetic properties of one-dimensional magnetic chains based on Tpom and N_3^-	52
3.1 Introduction.....	52
3.2 Experiment	52
3.2.1 Reagents and physical testing	52
3.2.2 The part of the magnetic effect compounds.....	53
3.2.3 Results and Discussion	54
3.3 The role of non-magnetic compounds	71
3.3.1 Synthesis of complex 5	71
3.3.2 Synthesis of complex 6	71
3.3.3 Results and Discussion	72
3.4 Summary.....	75
3.5 References	76
Chapter IV Synthesis and Structure of complexes based on pyridine carboxylic acids	77
4.1 Introduction.....	77
4.2 Experiment of Co_{12} cluster	77
4.2.1 Reagents.....	77
4.2.2 Synthesis	77
4.2.3 Results and Discussion	78
4.3 The experiment of single core tweezers.....	82
4.3.1 Synthesis	82
4.4 Summary.....	85
4.5 References	86
Chapter V Summary and Outlook.....	88
Appendix I	90
Appendix II.....	98
Acknowledgements	99

厦门大学博硕士论文摘要库

摘 要

近年来, 基于叠氮基桥联的具有较高核数的配位聚合物以及一维、二维、三维配位聚合物展现出了良好的磁性, 如何获得这些优良性质的配位聚合物, 成为我们的研究热点。这些配合物的磁性也成为量子化学、材料物理、化学、物理学科研究者的研究兴趣之一。

为了得到磁性较好、较高核数以及较高维数的配位聚合物, 本文选取了两种类型的配体 (H_3L 、 Tpom) 以及小分子桥联配体 (N_3^-) 作为构筑多核簇合物以及一维磁性链配合物的构建基元, 采用扩散和溶剂热合成方法, 选择各种过渡金属离子 (Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+}) 进行分子自组装, 通过设计合成得到了 5 个基于叠氮桥联的过渡金属配合物, 并对其晶体结构进行了表征以及详细的描述。同时也测定了其相关磁性, 并对磁学性质进行了研究。本论文内容包括以下三个方面:

1. 采用 Mn^{2+} 、 H_3L 与 N_3^- 配体在常温扩散条件下, 得到较高核数的配位聚合物 Mn_{15} 。实验结果表明, 多羟基配体 H_3L 与叠氮根 N_3^- 是形成高核簇的良好配体, 该 Mn_{15} 是目前报道的具有较高自旋态 $S=32$ 的簇合物。
2. 采用过渡金属离子 (Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+}) 和 Tpom 配体以及小分子桥联配体 (N_3^-) 在溶剂热条件下, 合成了一系列的具有相同结构的一维磁性链配合物。实验结果表明, 该系列化合物虽具有相同的结构, 但磁性却有很大差别, 由此过渡金属离子 (Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+}) 的不同对产物的磁性有明显的影响。
3. 立方烷 Co_{12} 配合物的合成。利用叠氮钠与乙腈在溶剂热的条件下生成甲基四唑这一反应, 我们先采用叠氮钠、乙腈、醋酸钴等在溶剂热的条件下反应, 再将所得溶剂常温挥发得到, 该 Co_{12} 是目前报道的第三例有较高对称性的具有立方烷的 12 核钴簇合物。

关键词: 多羟基配体; 叠氮基桥联; 晶体结构; 磁性

Abstract

Recently, high-nuclear coordination complexes and the one-, two- and three-dimensional coordination complexes based on azido bridged show good magnetic properties. Thus complexes are attracted great interest due to their fascinating magnetic properties for quantum chemists, materials physicists, chemists and physicists. Rationad design of the coordination complexes which have good properties still poses a great challenge.

In order to obtain high-nuclear and high-dimension coordination complexes exhibited better magnetic properties, we selected two types of ligand (H_3L , $Tpom$) and small molecules bridging ligand (N_3^-) as the primitive construction model., reacting with a variety of transition metal ions (Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}) to synthesize target products by diffusion and solvothermal synthesis methods. In this way, we get several coordination complexes, and their crystal structure and magnetic properties were characterized and described in detail.

The paper includes three aspects as following:

1. We selected manganese ions and H_3L , N_3^- ligand by diffusion in the normal temperature condition, and collected a high-nuclear coordination complex Mn_{15} . Experimental results show that the polyhydroxy ligand H_3L and azide N_3^- which are the good ligands to format high-nuclear cluster. The Mn_{15} clusters is reported with high spin state $S = 32$.
2. We synthesize a series of the same structure with a magnetic chain complexes by selected transition metal ions (Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}), $Tpom$ and small molecule ligands (N_3^-) in the solvothermal conditions. Experimental results show that although the compounds have the same structure, but there is a huge difference in the magnetic, which shows transition metal ions (Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}) play an important role.
3. Use the reaction of acetonitrile and sodium azide to generate methyl tetrazole in a solvent under the conditions of heat, we firstly selected sodium azide, acetonitrile, acetic acid and cobalt to react under the conditions of the solvothermal, then obtained our complex from solvent evaporation at room temperature. The Co_{12} is the third case which is reported with a higher symmetry of cubane clusters of 12 nuclear cobalt.

Key Words: Azide-base Complexes; Crystal Structure; Magnetic Properties

厦门大学博士论文摘要库

本文中有关化合物的缩写符号

缩写符号	英文名称
H ₃ L	(2-hydroxy-5-methyl-1,3-phenylene)dimethanol
Tpom	4,4'-(2,2-bis((pyridin-4-yloxy)methyl)propane-1,3-diyl)bis(oxy)dipyridine
N ₃ Na	Sodium azide
PhCO ₂ Na	Sodium benzoate
C ₅ H ₄ NCOOH	2-Pyridine carboxylic acid
NaOAc	Sodium acetate
EtOH	Ethanol
MeOH	Methanol
MeCN	Acetonitrile
(Me) ₂ CO	acetone
K ₂ CO ₃	Potassium carbonate
KI	Potassium Iodide
C(CH ₂) ₄ Br ₄	1,3-dibromo-2,2-bis(bromomethyl)propane
C ₅ H ₄ NOH	pyridin-4-ol
化合物 1	[Mn ^{III} ₁₁ Mn ^{II} ₄ Na ₂ (μ ₄ -O) ₈ (μ ₃ ,η ¹ -N ₃) ₂ (HL) ₁₀ (OH) ₂ (MeCOO) ₂ (OMe) ₂]-2(C ₂ H ₅) ₂ O·(Me) ₂ CO
化合物 2	Ni ₂ (tpom) (N ₃) ₂
化合物 3	Co ₂ (tpom) (N ₃) ₂
化合物 4	Cu ₂ (tpom) (N ₃) ₂
化合物 5	Mn (tpom) (OH) ₂
化合物 6	Mn (tpom) (NO ₃) ₂
化合物 7	[Co ^{II} ₁₂ (μ ₃ -CH ₃ O) ₁₂ (μ ₁ -OH) ₁₂ (μ ₁ -CH ₃ COO) ₃ (μ ₂ -CO ₃)(μ ₁ -C ₂ H ₃ N ₄) ₆]-OH·H ₂ O
化合物 8	NiNa(C ₅ H ₄ NCOO) ₃

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库